

*Für meine lieben Eltern*

DIPLOMARBEIT

# Herstellung und Untersuchung dünner Isolatorschichten für supraleitende Bauelemente

Institut für Festkörperphysik  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

eingereicht von: Ralf Bechstein  
geboren am: 06.07.1980 in: Wippra

1. Gutachter:	PD Dr. Frank Schmidl
2. Gutachter:	Prof. Dr. Wolfgang Richter
Tag der Verleihung des Diploms:	16.01.2006

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Herstellung und Strukturierung dünner Schichten . . . . .	3
2.1.1	Sputtern . . . . .	3
2.1.2	Strukturierung . . . . .	4
2.2	Eigenschaften amorpher Isolatorschichten . . . . .	5
2.2.1	Bändermodell . . . . .	5
2.2.2	Leitfähigkeit . . . . .	6
2.2.3	Polarisation . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Durchführung der Experimente</b>	<b>9</b>
3.1	Herstellung der Dünnschichtsysteme . . . . .	9
3.1.1	Entwicklung des Layouts . . . . .	9
3.1.2	Beschichtung und Strukturierung . . . . .	11
3.2	Messungen . . . . .	12
3.2.1	Charakterisierung der Kondensatoren . . . . .	12
3.2.2	Elektrische Messungen . . . . .	13
3.2.3	Ausbeute . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>17</b>
4.1	Kapazitätsmessungen . . . . .	17
4.1.1	Zimmertemperatur . . . . .	17
4.1.2	Tiefe Temperaturen . . . . .	19
4.2	Leckstrommessungen . . . . .	24
4.2.1	Ceroxid bei Zimmertemperatur . . . . .	24
4.2.2	Ceroxid bei tiefen Temperaturen . . . . .	27
4.2.3	Siliziumdioxid . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>31</b>
	Literaturverzeichnis . . . . .	32



# 1 Einleitung

Mikroelektronische Bauelemente im Allgemeinen und solche auf der Basis von hohtemperatursupraleitenden Keramiken im Besonderen sind aufgrund ihrer planaren Struktur ohne elektrisch isolierende Schichten undenkbar. Die Vakuumabscheidung der gängigen Materialien ist trotz größter Sorgfalt und viel Erfahrung weit davon entfernt, perfekte Einkristalle zu erzeugen. Umso größer ist das Interesse an den Leitungsmechanismen in solchen Schichten, ihrer Polarisierbarkeit und natürlich ihren Hochfrequenzeigenschaften, um den Einfluß der Imperfektion des Isolators auf das Verhalten des ganze Bauelements zu begreifen. Die voranschreitende Miniaturisierung verstärkt dieses Interesse noch.

Im Falle der Hochtemperatursupraleiter (HTSL), wie zum Beispiel  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBCO) und  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+x}$  (TBCCO) sind die Anforderungen noch einmal höher. Sie verdanken ihre besonderen Eigenschaften nämlich einer komplizierten Stöchiometrie und Kristallstruktur, weshalb sie auf gitterangepassten Substraten abgeschieden und nachträglich passiviert werden müssen. Da alle HTSL temperaturempfindlich sind, kommen nur kalt abgeschiedene Isolierungen und Passivierungen in Frage, womit kristalline Phasen ausgeschlossen sind. Außerdem sind die Tieftemperatureigenschaften der Isolatoren von besonderem Interesse, da Supraleiter erst hier ihre Wirkung entfalten.

Passende Substratmaterialien sind  $SrTiO_3$  (STO),  $LaAlO_3$  (LAO) und Saphir. Gängige Isolatoren sind  $CeO_2$  und  $SiO_2$ .

Für die vorliegende Arbeit wurden folgende Systeme dünner Schichten: Gold/amorphes Siliziumdioxid/Gold und Gold/amorphes Ceroxid/Gold mit Sputtertechniken auf STO abgeschieden und zu kondensatorartigen Kontakten strukturiert. Anschließend sind die Kapazität und die Strom-Spannungs-Kennlinien dieser Strukturen temperaturabhängig gemessen worden. Der zu erwartende Einfluß des Substrats auf die Messungen wurde untersucht, die statische Dielektrizitätskonstante ermittelt und die elektrische Leitfähigkeit charakterisiert.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Herstellung und Strukturierung dünner Schichten

Dünne Schichten werden üblicherweise im Hochvakuum abgeschieden und strukturiert, um Verunreinigungen möglichst zu vermeiden. Der Rezipient wird vor Prozeßbeginn auf einen Enddruck im Bereich  $10^{-4} \dots 10^{-5} Pa$  evakuiert. Der Arbeitsdruck ist typischerweise  $10^{-2} \dots 10 Pa$ . Im folgenden werden die verwendeten Techniken kurz vorgestellt.

#### 2.1.1 Sputtern

Als Sputtern bezeichnet man die Zerstäubung eines Festkörpers durch Ionenbeschuß. Als Sputtergas wird üblicherweise Argon verwendet, da es chemisch neutral ist, preiswert in hoher Reinheit zur Verfügung steht und eine vergleichsweise hohe Masse besitzt, wodurch eine hohe Sputterausbeute pro Ion gewährleistet wird.

##### dc-Sputtern

An das zu zerstäubende Target wird gegenüber dem zu beschichtenden, geerdeten Substrat eine negative Spannung von einigen Hundert Volt angelegt. Das führt zu einer anomalen Glimmentladung, das eingelassene Argongas wird ionisiert. Die  $Ar^+$ -Ionen werden aus dem Plasma auf das Target beschleunigt und zerstäuben es. Mit dieser Methode werden vor allem Metalle abgeschieden.

##### ac-Sputtern

Bei diesem Verfahren wird eine hochfrequente Wechselspannung (üblicherweise  $13,56 MHz$ ) an ein meist planares, aus einem isolierenden Material bestehendes Target angelegt, wodurch die Ionisationswahrscheinlichkeit für das eingelassene Argongas steigt, da die Elektronen mehrmals durch das Argongas hindurchfliegen. Treffen die Elektronen schließlich auf das Target, laden sie es negativ auf, woraus eine negative Gleichspannung resultiert, die die Argonionen auf das Target beschleunigt. Dieses Verfahren wird oft mit einem Magnetron kombiniert, welches die Elektronen und Argonionen auf Spiralbahnen zwingt, sodaß die Ionisationswahrscheinlichkeit nochmal steigt und die Ionen nicht senkrecht auf das Target treffen. Das ist sinnvoll, da die Abtragsrate bis zu einem Auftreffwinkel von etwa  $60^\circ$  gegen die Targetnormale um ein Vielfaches gegenüber senkrechtem Auftreffen ansteigt.

Da das Targetmaterial durch Impulsübertrag abgetragen und nicht thermisch verdampft wird, kann neben nahezu jedem Element, auch fast jede Verbindung zerstäubt werden.

Darüber hinaus haben die abgestäubten Teilchen eine zehnfach höhere Energie, wodurch dichte und haftfeste Schichten gebildet werden.

Durch Zugabe weiterer Gase, wie zum Beispiel  $O_2$ ,  $N_2$  oder  $CH_4$  (reaktives Sputtern) können viele Verbindungen erzeugt werden. Die Stöchiometrie ist via Reaktivgaspartialdruck regulierbar. [13][10]

### 2.1.2 Strukturierung

Zur Strukturierung dünner Schichten werden die Teile der Schicht, die erhalten bleiben sollen, durch eine Lackschicht geschützt und die ungeschützten Teile weggeätzt.

#### Photolithographie

Abbildung 2.1 zeigt den prinzipiellen Ablauf der Lackmaskierung eines Substrats. Nachdem der Lack auf das Substrat aufgeschleudert und gebacken wurde, werden die Bereiche, die nicht durch die Chrommaske geschützt sind, belichtet (1). Dabei steigt durch eine photoneninduzierte, chemische Reaktion im Lack die Löslichkeit im Entwickler in den belichteten Bereichen (2). Entwickelt man nun den Lack, bleiben die Lackteile stehen, die vorher von der Maske abgedeckt wurden, daher die Bezeichnung Positivbelichtungsprozeß. Führt man statt dessen einen Umkehrbackschrift aus (3), werden die bereits belichteten Bereiche chemisch inert. Bei der nun folgenden Flutbelichtung (4) findet im

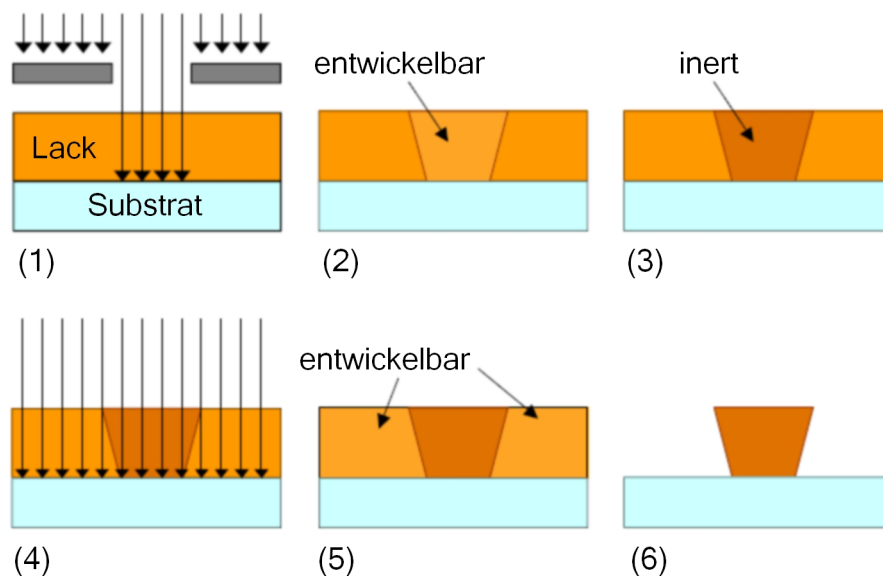


Abbildung 2.1: Lackmaskierung eines Substrats, Erklärung im Text (Bild aus [16])

bisher nicht belichteten Lack der entsprechende Löslichkeitsanstieg statt (5), sodaß in der folgenden Entwicklung die Bereiche stehen bleiben, die ursprünglich nicht von der Maske

geschützt waren (6). Dieser Prozeß heißt deswegen Negativbelichtungsprozeß. Der Vorteil dieser aufwändigeren Prozessierung besteht in den besseren Lift-off-Eigenschaften des Lacks nach einer Beschichtung, die sich aus dem in (6) sichtbaren Unterschnitt ergeben.

### Ionenstrahlätzen

Das Ionenstrahlätzen ist dem Sputtern sehr ähnlich. Im Falle einer Kaufmannquelle emittiert eine Glühkathode Elektronen, durch die das eingelassene Argongas ionisiert wird. Die  $Ar^+$ -Ionen werden durch ein System von Gittern auf unterschiedlichen Potentialen beschleunigt und fokussiert. Um eine Aufweitung des Strahls durch elektrostatische Kräfte zu verhindern, wird eine entsprechende Anzahl Elektronen aus einer weiteren Glühkathode zugegeben. Der auf diese Weise neutralisierte Teilchenstrahl trifft dann auf die Probe und zerstäubt sie, wie beim Sputtern durch Impulsübertrag. Die Ätzrate ist dabei für die verschiedenen Schichten, Substrate und Lacke sehr verschieden und ist außer von der Beschleunigungsspannung und der Ionenstromdichte, auch vom Auftreffwinkel des Ionenstrahls abhängig.

## 2.2 Eigenschaften amorpher Isolatorschichten

### 2.2.1 Bändermodell

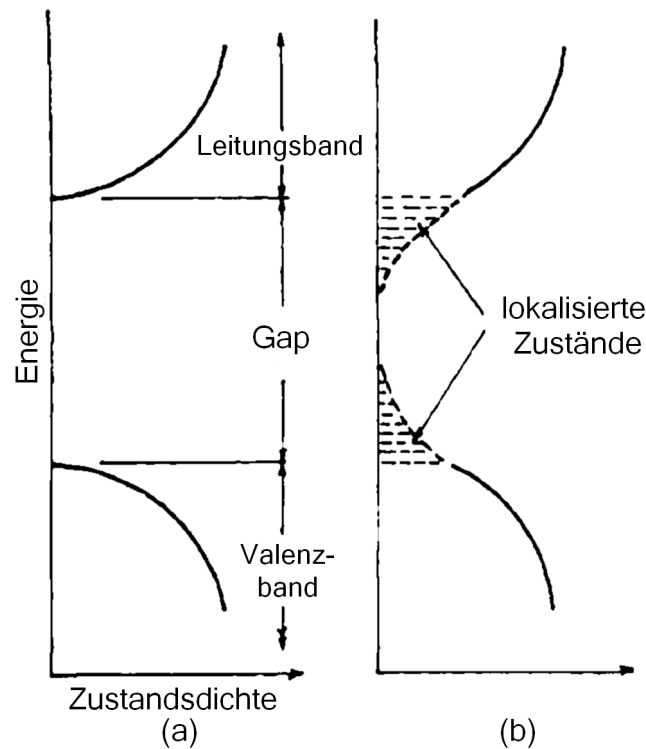
In kristallinen Festkörpern existiert eine Fernordnung, die für die Elektronen des Festkörpers ein periodisches Potential darstellt. Daraus läßt sich die Zustandsdichte errechnen, die zusammen mit der *FERMI-DIRAC*-Verteilung zu einem Bändermodell führt.

Bei Isolatoren ist die Zahl der Valenzelektronen (das heißt die Zahl der an den chemischen Bindungen beteiligten Elektronen) gleich der doppelten Anzahl der Zustände im Valenzband. Darüber liegt eine verbotene Zone (Gap) der Breite

$$E_{Gap} \gg k_B T. \quad (2.1)$$

Das Valenzband ist also auch bei höherer Temperatur voll besetzt. Ein äußeres, nicht zu großes, elektrisches Feld führt nicht zu elektrischer Leitung, da die Zustände im Leitungsband unbesetzt sind. Defekte im Kristall stellen Fallen (Traps) für Ladungsträger dar. Sie führen also zu zusätzlichen, lokalisierten Zuständen, teilweise innerhalb der Bandlücke, ähnlich wie eine Dotierung.

Beim amorphen Isolator existiert keine Fernordnung, die Nahordnung ist aber die gleiche wie im Kristall. Man stellt sich daher einen amorphen Festkörper wie einen Kristall mit einer großen Anzahl an Defekten vor. Die elektronische Zustandsdichte hat dementsprechend keine wohl definierte Energielücke mehr (Abbildung 2.2). Stattdessen gibt es nun eine Beweglichkeitslücke, die durch *Hopping* oder Tunneln überwunden werden kann. Lokalisierte Zustände sind also eine intrinsische Eigenschaft amorpher Festkörper. [8] [3] [4]



Abbildungung 2.2: Energiediagramm (a) kristalliner und (b) amorpher Isolatoren [22]

### 2.2.2 Leitfähigkeit

Das ohmsche Gesetz gibt den Zusammenhang zwischen einem äußeren elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  und der resultierenden Stromdichte  $\mathbf{j}$  an:

$$\mathbf{j} = \sigma_{el} \mathbf{E}. \quad (2.2)$$

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{el}$  ist dabei eine Funktion der Dichte der freien Ladungsträger  $n$ , ihrer Beweglichkeit  $\mu$  und ihrer Ladung  $q$ :

$$\sigma_{el} = nq\mu. \quad (2.3)$$

In intrinsischen Isolatoren ist  $n$  jedoch auch bei höherer Temperatur praktisch gleich Null, sodaß die Leitfähigkeit durch andere Faktoren begrenzt sein kann. Es gibt eine Vielzahl von Leitungsmechanismen durch Metall-Isolator-Metall Schichtsysteme. An den Grenzflächen gleichen sich die Fermi-niveaus und die Vakuumlevel an. Je nach Verhältnis der Austrittsarbeiten entsteht eine stufenartige Potentialbarriere, wie man sie in Abbildung 2.3 sieht, eine *SCHOTTKY*-Barriere oder ein ohmscher Kontakt. Die Leitfähigkeit des ganzen Schichtsystems wird, je nach Art der Barriere, von der Grenzfläche oder dem Isolator limitiert.

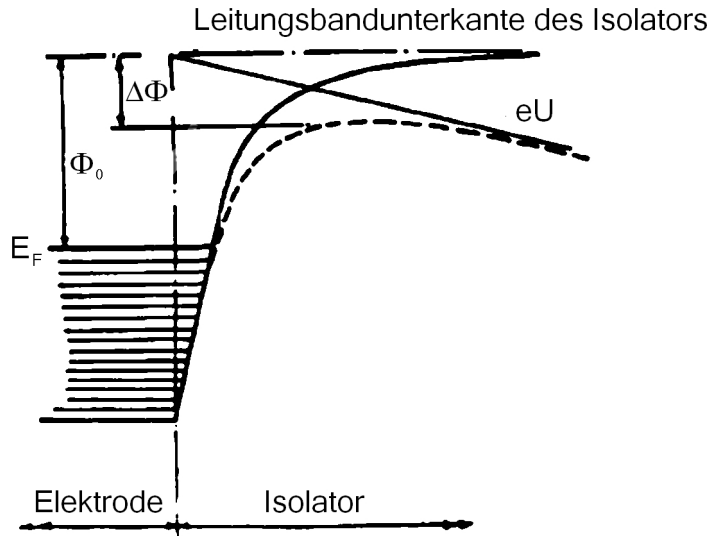


Abbildung 2.3: *SCHOTTKY*-Effekt an einem neutralen Kontakt. Die Abweichung von der idealen Potentialstufe rührt von im Isolator induzierten Spiegelladungen her. (aus [22])

Eine Stufe oder ein *SCHOTTKY*-Kontakt begrenzen die Emission von Ladungsträgern in den Isolator. Die Absenkung der Potentialbarrierenhöhe um  $\Delta\Phi$  durch ein externes Feld führt zu elektrischer Leitung, indem thermisch angeregte Elektronen direkt ins Leitungsband des Isolators emittiert werden ( $\rightarrow$  Thermionische Emission) oder indem die Barriere, sofern sie nur wenige nm dünn ist, direkt durchtunnelt wird ( $\rightarrow$  Feldemission).

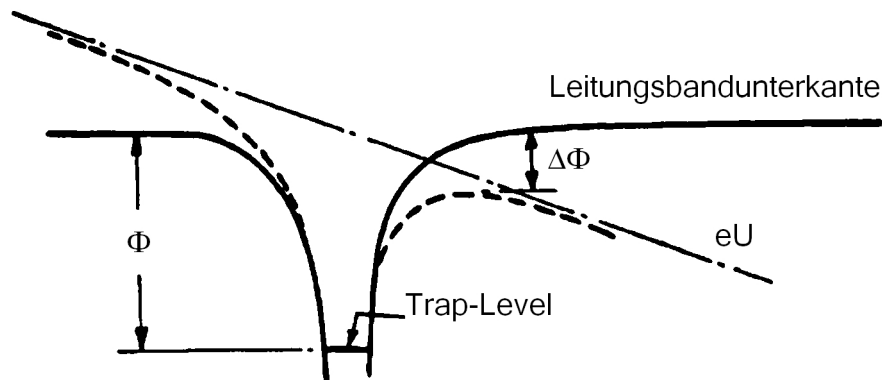


Abbildung 2.4: Veranschaulichung des *POOL-FRENKEL*-Effekts (aus [22])

Der *POOLE-FRENKEL*-Effekt ist das bulk-Analogon zum *SCHOTTKY*-Effekt. Abbildung 2.4 zeigt, wie das externe Feld die Höhe der Coulombpotentialbarriere der loka-

## 2 Grundlagen

lisierten Zustände verringert. Infolge dessen kommt es zum Tunneln zwischen benachbarten Traps oder zur Emission thermisch angeregter Elektronen aus den lokalisierten Zuständen ins Leitungsband. [22]

### 2.2.3 Polarisation

Obwohl die Ladungsträger im Isolator nicht frei beweglich sind, können sie doch innerhalb der Atome durch ein externes Feld  $\mathbf{E}$  verschoben werden. Es bilden sich feldinduzierte Dipole, die sich parallel zum Feld ausrichten und das elektrische Feld im Isolator auf den Wert  $\mathbf{E}_{iso}$  abschwächen. Dieser Vorgang nennt sich Polarisierung und die erzeugte Dichte der Polarisationsladungen  $\rho_{pol}$  ist die Quelledichte der Polarisation  $\mathbf{P}$ :

$$\operatorname{div}\mathbf{P} = \rho_{pol}. \quad (2.4)$$

Die Bilanzgleichung der Felder lautet also

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}_{iso} + \mathbf{P} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E}_{iso} = \epsilon_0 \mathbf{E}, \quad (2.5)$$

mit der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , die ein Maß für die Polarisierbarkeit eines Isolators darstellt. Für Vakuum gilt  $\epsilon = 1$  und entsprechend  $\mathbf{P} = 0$ . Da eine Neuausrichtung der Dipole nicht instantan geschehen kann, wird die Polarisation einem zeitlich veränderlichen externen Feld nur begrenzt folgen können. Es ist daher zu erwarten, daß insbesondere bei hohen Frequenzen die Felder nicht mehr in Phase sind. Diesem Effekt wird durch die Dispersionsrelation der Polarisierbarkeit

$$\epsilon = \epsilon(\omega), \quad (2.6)$$

mit der statischen Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon_{stat} = \epsilon(\omega = 0) \quad (2.7)$$

Rechnung getragen. Es ergibt sich, je nach Art der Polarisation (Ionen-, Orientierungs-, Raumladungs-, oder elektrische Polarisation) eine andere Frequenzabhängigkeit.

Desweiteren wird ein elektrisches Feld nur ungedämpft durch einen Festkörper propagieren, solange sich dort keine freien Ladungsträger befinden. Kann jedoch ein elektrischer Strom fließen, verliert das externe Feld Energie durch die an den Ladungsträgern verrichtete Beschleunigungsarbeit. Die Dämpfung des elektrischen Feldes wird in der imaginären Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' = |\epsilon| e^{i\varphi} \quad (2.8)$$

durch den Verlustwinkel  $\varphi$  beschrieben. [7] [2]

$\epsilon$  ist aus der Messung der Kapazität eines Plattenkondensators bestimmbar. Zwei planparallele Platten der Fläche  $A$ , im Abstand  $d$  voneinander können bei der Spannung  $U$  die Ladungsmenge  $Q$  tragen:

$$C = \frac{Q}{U} = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d}. \quad (2.9)$$

## 3 Durchführung der Experimente

### 3.1 Herstellung der Dünnschichtsysteme

#### 3.1.1 Entwicklung des Layouts

Die Grundidee ist die Vermessung einer Plattenkondensatorstruktur mit zwei Metallelektroden und dem zu untersuchenden Material dazwischen. Die verwendete Maske (Abbildung 3.1) zeigt ein Positivbild der Grund- und Deckelektrode.

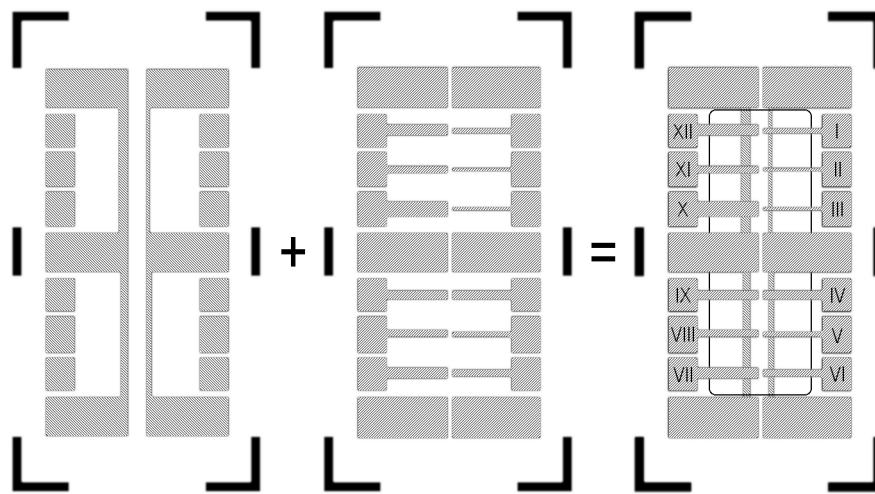


Abbildung 3.1: Masken für  $5 * 10 \text{ mm}^2$  Substrat; v.l.n.r.: Maske für die Grundelektrode (GEM), Maske für die Deckelektrode (DEM) und Kombination beider zur Veranschaulichung der Überkreuzungen. Die dünne Linie im rechten Bild umgrenzt den Bereich, der schließlich mit dem Isolator beschichtet wurde. Die Kreuzungsnummer steht auf der jeweils zugehörigen Deckelektrodenankontaktierungsfläche.

Die entstehenden Kreuzungen (I...XII) definieren die Kondensatorflächen. Damit können auf einem  $5 * 10 \text{ mm}^2$ -Substrat gleichzeitig 12 Kondensatoren mit unterschiedlichen Flächen (Tabelle 3.3) strukturiert werden.

Die einfachste Möglichkeit ist die Abscheidung und Strukturierung der drei Kondensatorschichten nacheinander auf das ebene Substrat. Arbeitet man, wie in Abbildung 3.2(b) gezeigt, ohne Planarisierung, ist die Kondensatorfläche nicht mehr wohldefiniert und es ist fraglich ob das elektrische Feld zwischen den Platten homogen ist. Die überlappende Beschichtung mit dem Isolator ist nötig, um einen Kurzschluß zu vermeiden, birgt aber das Risiko, daß sich an der Kante ein Tunnelkontakt bildet, der die Leckstrommessung



### 3 Durchführung der Experimente

dominiert. Diese Probleme hat man nicht, wenn man mit einer Planarisierung (Abbildung 3.2(a)) arbeitet. Allerdings sollte das planarisierende Material ein besserer Isolator als das zu untersuchende sein. Da amorphe Materialien untersucht werden sollen, bleibt nur ein möglichst perfekter Einkristall für diese Aufgabe. Das Substrat ist ein solcher. Die Lösung ist also eine Strukturierung des Substrates.

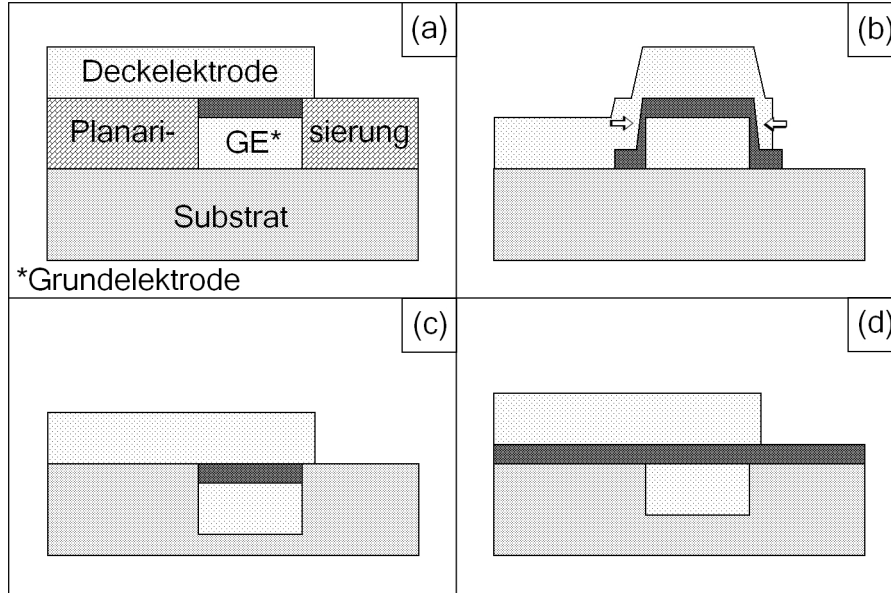


Abbildung 3.2: Layoutvorschläge für eine Kondensatorstruktur (nicht maßstäblich); (a) mit Planarisierung, (b) ohne Planarisierung (die Pfeile bezeichnen den möglichen Tunnelkontakt), (c) kompletter Kondensator im Substrat versenkt, (d) Grundelektrode im Substrat versenkt

Die erste Variante, bei der der ganze Kondensator in das Substrat eingelassen ist (Abbildung 3.2(c)), hat den Vorteil, daß man mit einer einzigen Maske den Graben ins Substrat ätzen und in-situ das ganze Schichtsystem abscheiden kann. Die Grund- und Deckelektroden werden nachträglich strukturiert. Dadurch werden sehr saubere Grenzflächen erzeugt. Ich habe zahlreiche Tests dieses Layouts mit beiden Isolatormaterialien durchgeführt, mußte jedoch feststellen, daß bei der Beschichtung immer ein Kurzschluß zwischen den Elektroden entstand. Ursache ist wohl eine unzureichende Flankensteilheit des Substratgrabens, infolge einer Änderung des Aspektverhältnisses des Lacks während des Ätzprozesses.

Variante 2 (Abbildung 3.2(d)) schließt das aus, hat aber den Nachteil, daß nach dem Ätzen des Grabens und dem Aufbringen der Grundelektrode die Lackmaske entfernt und dazu natürlich das Vakuum gebrochen werden muß. Alle in dieser Arbeit diskutierten Messungen sind an Proben mit diesem Layout gemacht worden.

#### 3.1.2 Beschichtung und Strukturierung

Der Beschichtungs- und Strukturierungsprozeß umfasst sieben Arbeitsschritte:

Als erstes habe ich die STO-Substrate mit Aceton in einem Ultraschallbad gereinigt, mit Alkohol abgespült und mit trockenem Reinstickstoff getrocknet. Dann habe ich mit der GEM (Abbildung 3.1) einen Negativbelichtungsprozeß durchgeführt. Ich habe wegen des Unterschnitts und den damit verbundenen guten Lift-off Eigenschaften den Umkehrlack TI-35ES verwendet. Die Lackdicke war mindestens  $3\mu\text{m}$  (DEKTAK-Messung (Tastschnittverfahren)), sodaß der Strukturübertrag beim anschließenden Ätzschritt gewährleistet war.

Im zweiten Schritt habe ich das belackte Substrat  $10\text{min}$  geätzt, wodurch ein  $(190 \pm 10)\text{nm}$  tiefer Graben entstand. Um den thermoinstabilen Lack zu schützen, habe ich das Substrat mit Leitsilber an einen Kupferblock thermisch ankontaktiert und diesen während des Ätzvorgangs mit flüssigstickstoffgekühltem Trockenstickstoff gekühlt. Dadurch konnte die Substrattemperatur zwischen  $260\text{K}$  und  $330\text{K}$  gehalten werden. Entsprechende Temperaturmessungen sind von mir mit einem *Pt100* durchgeführt worden. Dann habe ich in-situ eine  $40\text{nm}$  dicke YBCO-Schicht, ohne Heizen des Substrats aufgesputtert (Tabelle 3.1). Diese erhöht die Haftfestigkeit des noch aufzubringenden Goldes maßgeblich, sodaß sich die Elektroden beim Ankontaktieren mittels Goldbonder nicht ablösen.

Im dritten Schritt habe ich in einer anderen Anlage eine  $150\text{nm}$  dicke Goldschicht aufgesputtert (Tabelle 3.1). Damit ist der Graben wieder aufgefüllt.

Nach dem Ablösen des Lacks mittels Aceton und einer erneuten Reinigung der Oberfläche (siehe oben), habe ich in einem vierten Schritt den Isolator aufgesputtert (Tabelle 3.1). Dafür habe ich die Probe in die von mir entworfene Durchdampfmaske (Abbildung 3.3) aus Edelstahl eingebaut, welche ein Ausheizen der Probe (typisch:  $15\ldots 20\text{min}$  bei  $400\ldots 600\text{K}$ ) zur Reinigung der Oberfläche vor der Beschichtung ermöglichte.

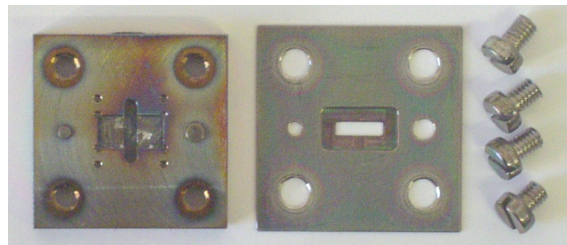


Abbildung 3.3: Substrathalter für  $5 * 10\text{mm}^2$ -Substrate mit angepasster Durchdampfmaske

Im fünften Schritt wurde zunächst eine Ankeimschicht Gold ( $\approx 20\text{nm}$  dick) mittels Laserablation [11] auf die Isolatorschicht aufgebracht, um die Haftung der Deckelektrode zu verbessern. Vor dem Start der Beschichtung wurde das Substrat in der Laserablationsanlage  $15\text{min}$  bei  $470\text{K}$  ausgeheizt, um die Oberfläche zu reinigen. Anschließend habe ich in einer anderen Anlage  $150\text{nm}$  Gold aufgesputtert (Tabelle 3.1).

Der sechste Schritt bestand in einer erneuten Belackung der Probe. Wegen des geringeren Aufwandes wurde hier der Lack AZ-5214E verwendet. Ich habe in einem Positivbelich-

### 3 Durchführung der Experimente

tungsprozeß die DEM (Abbildung 3.1) aufgebracht, die Lackdicke betrug etwa  $1,4\mu\text{m}$  (DEKTAK-Messung).

Im abschließenden siebten Schritt habe ich die Deckelektrode strukturiert, indem ich das vom Lack ungeschützte Gold weggeätzt habe. Die Ätzzeit war etwa 90s.

YBCO	$P_{HF}$	$p_{Ar}$	$p_{Arbeit} = p_{Ar} + p_{O_2}$	T	r
ac-Sputtern	50W	30Pa	40Pa	300...310K	$(1,5 \pm 0,4) \frac{nm}{min}$
$CeO_2$	$P_{HF}$	$p_{Ar}$	$p_{Arbeit} = p_{Ar} + p_{O_2}$	T	r
ac-Sputtern	50W	2Pa	6Pa	340...400K	$(1,0 \pm 0,1) \frac{nm}{min}$
$SiO_2$	$P_{HF}$	$\dot{V}_{Ar} : \dot{V}_{O_2}$	$p_{Arbeit} = p_{Ar} + p_{O_2}$	T	r
ac-Sputtern	50W	13 : 7	0,1Pa	330...350K	$(2,1 \pm 0,1) \frac{nm}{min}$
Gold	$U_{Bias}$	I	$p_{Arbeit} = p_{Ar}$	T	r
dc-Sputtern	275V	100mA	2Pa	$\approx 300K$	$(100 \pm 10) \frac{nm}{min}$

Tabelle 3.1: Beschichtungsparameter: Sputterleistung  $P_{HF}$  bzw. Beschleunigungsspannung  $U_{Bias}$  und Strom I; Argonpartialdruck  $p_{Ar}$  bzw. Argon-/Sauerstoffgasfluß-Verhältnis  $\dot{V}_{Ar} : \dot{V}_{O_2}$ ; Arbeitsdruck  $p_{Arbeit}$ ; Substrattemperatur T sowie Abscheiderate r (bestimmt aus DEKTAK-Messungen); der Target-Substrat-Abstand ist 10...15cm. Das YBCO-Target ist eine Hohlkathode.

Für die Ätzschritte habe ich eine Ionenstrahlätzanlage mit einer Kaufmannquelle benutzt. Der Argongasfluß war  $3,5sccm$ , der Arbeitsdruck betrug  $0,02Pa$  und die  $Ar^{+}$ -Strahlstromdichte war  $1,1 * 10^{-3} Acm^{-2}$  bei einer Beschleunigungsspannung von 500V. Die Ätzraten sind Tabelle 3.2 zu entnehmen.

Material	Rate $[\frac{nm}{min}]$
STO	$19 \pm 1$
TI-35ES	$40 \pm 5$
Gold	$100 \pm 10$
AZ-5214E	$55 \pm 5$

Tabelle 3.2: Ätzraten für Kaufmannquelle (Parameter: siehe oben), Winkel zur Substratnormalen  $\alpha = 20^\circ$ ; bestimmt aus DEKTAK-Messungen

## 3.2 Messungen

### 3.2.1 Charakterisierung der Kondensatoren

Die Parameter für die Abscheidung des amorphen Siliziumoxids habe ich selbst optimiert, die Brechzahl ist von mir zu  $n = 1,47 \pm 0,01$  bei  $\lambda = 690nm$  bestimmt worden [1]. Das entspricht der Brechzahl von  $SiO_2$  [21]. Es ist daher davon auszugehen, daß bei diesen Schichten die Stöchiometrie stimmt. Das amorphe Ceroxid habe ich mit, in der

### 3 Durchführung der Experimente

Arbeitsgruppe üblichen Parametern abgeschieden. Zur Stöchiometrie lassen sich keine Aussagen machen, da entsprechende Untersuchungen fehlen.

Für die Auswertung der elektrischen Untersuchungen habe ich die Kondensatorabmessungen bestimmt. Die Schichtdicken sind aus den vorher ermittelten Raten berechnet worden, die lateralen Abmessungen habe ich mit dem Lichtmikroskop auf  $2\mu m$  genau bestimmt. Die Ergebnisse für die untersuchten Proben sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

**Abmessungen der Kondensatorstrukturen**

Probenname	Isolator	d [nm]	Nummer <sup>†</sup>	a [ $\mu m$ ]	b [ $\mu m$ ]	A = a * b [ $\mu m^2$ ]
STO_N013	CeO <sub>2</sub>	80 ± 8	I	40 ± 2	75 ± 2	3.000 ± 230
STO_N015	CeO <sub>2</sub>	60 ± 6	II	40 ± 2	25 ± 2	1.000 ± 130
STO_N016	SiO <sub>2</sub>	86 ± 9	III	40 ± 2	50 ± 2	2.000 ± 180
STO_N018	SiO <sub>2</sub>	63 ± 6	IV	90 ± 2	125 ± 2	11.250 ± 430
STO_N019	SiO <sub>2</sub>	42 ± 4	V	90 ± 2	75 ± 2	6.750 ± 330
STO_N020	SiO <sub>2</sub>	21 ± 2	VI	90 ± 2	100 ± 2	9.000 ± 380
			VII	135 ± 2	200 ± 2	27.000 ± 670
			VIII	135 ± 2	100 ± 2	13.500 ± 470
			IX	135 ± 2	150 ± 2	20.250 ± 570
			X	180 ± 2	250 ± 2	45.000 ± 860
			XI	180 ± 2	125 ± 2	22.500 ± 610
			XII	180 ± 2	200 ± 2	36.000 ± 760

Tabelle 3.3: Dicke d und Fläche A, berechnet aus Grundelektrodenbreite a und Deckelektrodenbreite b

<sup>†</sup>siehe Abb.3.1

Zur Untersuchung der Oberflächenrauigkeiten sind *Atomic-Force-Microscopy*-Aufnahmen (AFM-Aufnahmen) nach den einzelnen Prozeßschritten gemacht worden. In Abbildung 3.4 sind einige beispielhaft abgebildet. Die ermittelte Rauigkeit (Standardabweichung der Höhenmessung) bei Mittelung über eine Fläche von  $5 * 5\mu m^2$  liegt sowohl für die Goldschicht als auch für die darauf aufgetragenen Isolatorschichten bei etwa  $3nm$ . Das ist im Vergleich zur Schichtdicke von  $150nm$  (Gold) bzw.  $60nm$  (Isolator) sehr wenig, sodaß man davon ausgehen kann, daß die Schichten geschlossen sind. Das STO-Substrat selbst ist auch am Boden des geätzten Grabens sehr glatt. Abbildung 3.4 zeigt streifenartige Strukturen von wenigen Nanometern Höhe, wobei es sich vermutlich um Schleifspuren vom Polierprozeß handelt. Die Rauigkeit liegt zwar bei etwa  $2nm$  (gemittelt über  $5*5\mu m^2$ ), aber wie Abbildung 3.4 zeigt, liegt das wohl vor allem an einzelnen „Partikeln“ auf der Oberfläche.

#### 3.2.2 Elektrische Messungen

Die Kapazität habe ich mit einem *Keithley LCZ-Meter, Modell 3330* mit einstellbarer Meßfrequenz ( $40Hz...100kHz$ ) und wählbarer effektiver Spannung ( $10mV...1,1V$ ) gemessen. Die Biasspannung  $U_{Bias}$  war in der Regel Null, konnte aber über die angeschlossene *HAMEG HM8040* Gleichspannungsquelle im Bereich  $U_{BIAS} = -20...20V$

### 3 Durchführung der Experimente

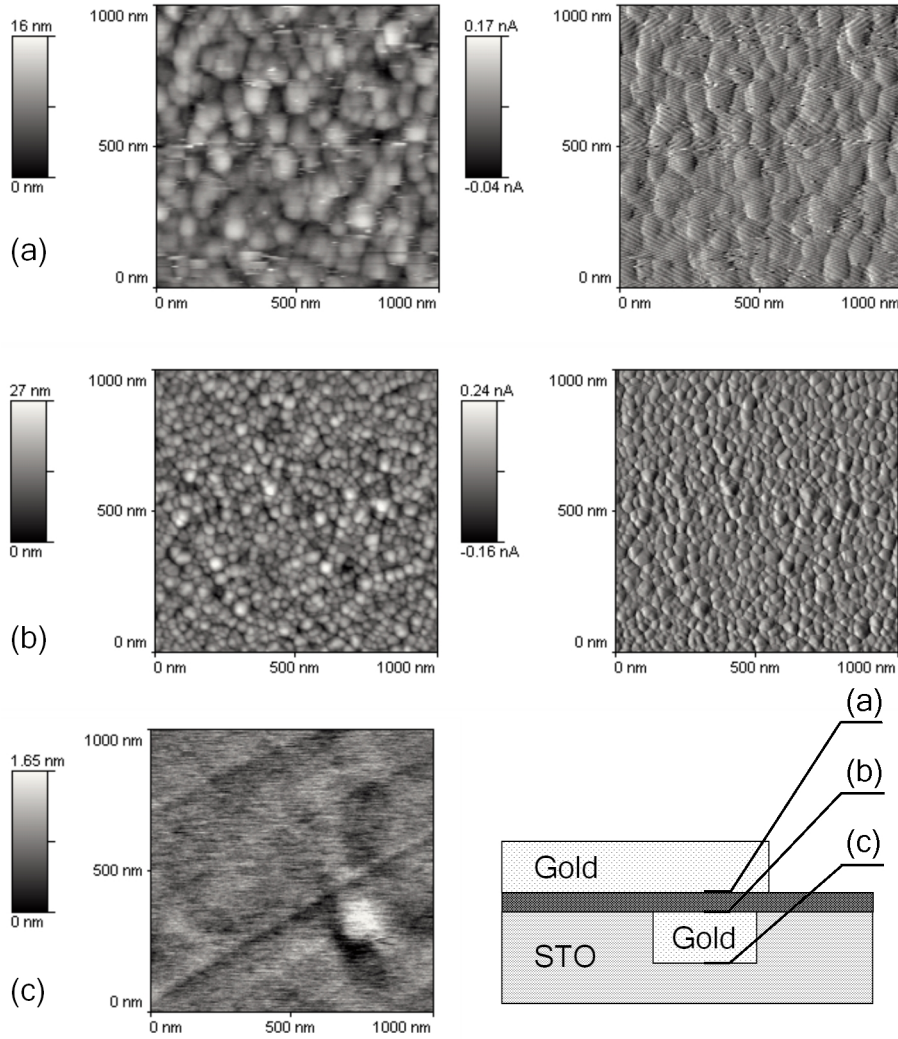


Abbildung 3.4: AFM-Aufnahme des Grabenbodens (c), der Grundelektrodenoberfläche (b) und der  $CeO_2$ -Oberfläche (a); aufgenommen an unterschiedlichen Proben

variiert werden. Die spannungsgetriebenen Leckstrommessungen habe ich mit einer *Keithley Source Measure Unit 236* (SMU) durchgeführt. Die Verschaltung der SMU ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Ein vorhandenes *LabView*-Meßprogramm [5] erlaubte die computergestützte Aufnahme der  $I(U)$ -Daten. Die temperaturabhängigen Messungen habe ich in einem Flüssighelium-Dewar realisiert. Um bei konstanter Temperatur zu messen, habe ich die Probe in einen Meßstab eingebaut und entweder ganz ins Helium eingetaucht ( $4,2K$ ) oder in einer gewissen Höhe über dem Heliumspiegel befestigt und gewartet, bis sich eine Gleichgewichtstemperatur eingestellt hat. Die Temperatur konnte über die Widerstandsmessung

### 3 Durchführung der Experimente

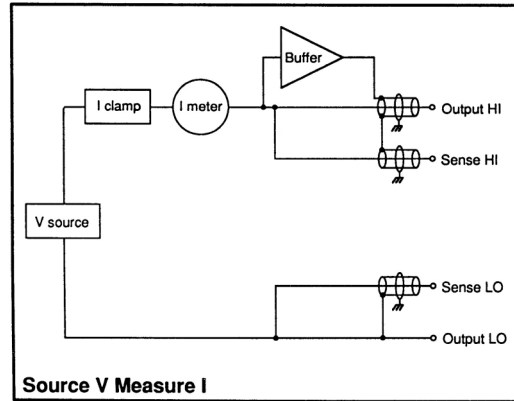


Abbildung 3.5: Verschaltung der SMU laut Anleitung; *Sense HI* und *Output HI* werden zusätzlich über einen *Buffer* von sich selbst geschirmt (*Guard*-Schirmung)

an einer im Meßstab integrierten Siliziumdiode von Zimmer- bis Flüssigheliumtemperatur bestimmt werden.

Für die Messung der Kapazitäten und Leckströme mußte ein neuer Meßstab konzipiert werden (Abbildung 3.6). Um die Kapazitätsmeßbrücke abgleichen zu können, haben wir dabei auf jegliche Filter verzichtet, die in den Meßstäben für die Messungen an supraleitenden Bauelementen verwendet werden. Für die Messung mit dem *LCZ Meter* haben wir einen Meßstabkopf mit vier BNC-Anschlüssen für eine Vierpunktmessung gebaut. Für die Leckstrommessung mit der SMU wurde ein Meßstabkopf mit drei TRX-Anschlüssen entsprechend dem Ausgang der SMU (Abbildung 3.5) konstruiert. Die äußere Schirmung aller Anschlüsse ist mit der gemeinsamen Gehäusemasse aller Meßgeräte verbunden. Zusätzlich sind *Sense HI* und *Output HI* der SMU noch durch einen *Guard* geschirmt, der Leckströme und parasitäre Kapazitäten zwischen den Zuleitungen unterdrückt. Der *Guard* wird außerhalb des Meßstabs über die innere Schirmung der TRX-Kabel und im Stab über die Schirmung der BNC-Kabel geführt.

#### 3.2.3 Ausbeute

Die Messungen haben bei einem beträchtlichen Teil der Kontakte auf den untersuchten Proben zu auswertbaren Ergebnissen geführt. Eine Übersicht gibt Tabelle 3.4. Fehler bei der Strukturierung waren der häufigste Ausfallgrund. Einige wenige Kontakte zeigen jedoch ein ohmsches Verhalten mit einem Widerstand von wenigen Ohm, ohne das ein mit dem Lichtmikroskop sichtbarer Strukturierungsfehler erkennbar ist. Bei diesen Kontakten ist die Isolatorschicht wahrscheinlich nicht geschlossen, weil der Untergrund nicht eben oder zu schmutzig war. Denkbare Ursache der Verschmutzung sind zum Beispiel Leitsilberpartikel vom ersten Ätzschritt. Insofern ist die hohe Ausbeute besonderer Sorgfalt und Sauberkeit bei der Probenherstellung zu verdanken.

### 3 Durchführung der Experimente

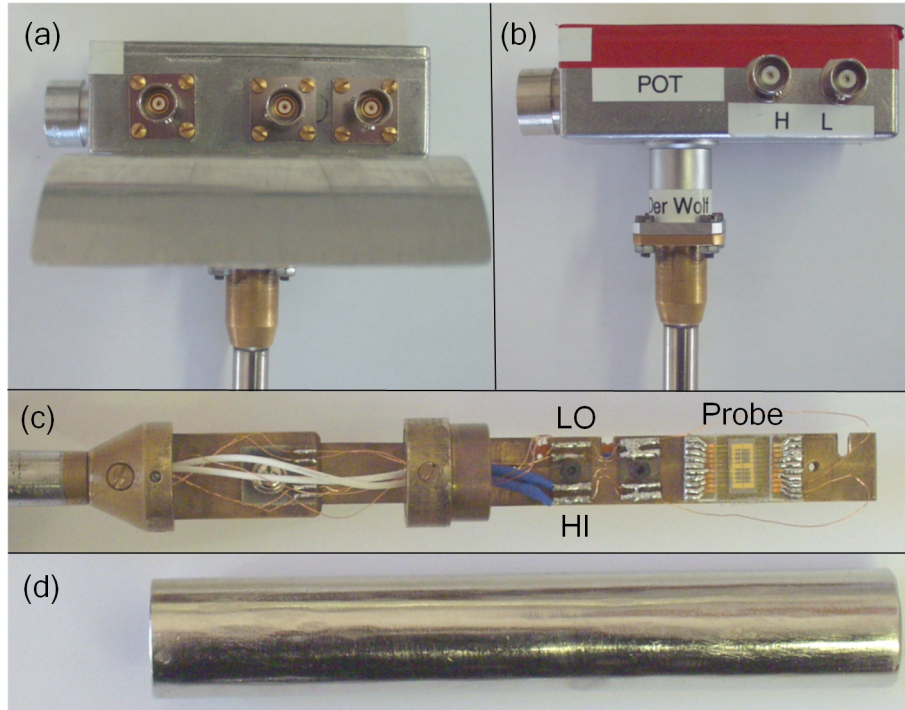


Abbildung 3.6: (a) Meßstabkopf „Peter“, zur Messung mit der *SMU*; (b) Meßstabkopf „Rotkäppchen“, zur Messung mit dem *LCZ-Meter*; (c) Meßstab „der Wolf“ mit eingebauter Probe. Im Stab wurden *LO*-seitig Kupferdrähte verwendet und *HI*-seitig BNC-Kabel, um die *Guard*-Schirmung bis zur Probe zu führen. (d)  $\mu$ -Metall-Schirm für den Probenraum zur Abschirmung äußerer Magnetfelder

Probenname	Isolator	Ausbeute
<i>STO_N013</i>	<i>CeO<sub>2</sub></i>	4 von 12
<i>STO_N015</i>	<i>CeO<sub>2</sub></i>	7 von 12
<i>STO_N016</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	7 von 12
<i>STO_N018</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	9 von 12
<i>STO_N019</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	10 von 12
<i>STO_N020</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	4 von 6
gesamt		62%

Tabelle 3.4: strukturierte Kontakte mit auswertbarem Meßergebnis

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Kapazitätsmessungen

Die Kapazitäten sind, soweit es nicht anders angegeben ist, mit einer Meßfrequenz von  $1kHz$  und einer effektiven Spannung von  $50mV$  ermittelt worden. Die Messungen ergaben, daß die Dielektrizitätskonstante bei den zur Verfügung stehenden, niedrigen Frequenzen nahezu konstant war. Die kleine Spannung wurde gewählt, da es sich zeigte, daß die gemessene Kapazität linear mit steigender BIAS-Spannung sank. Dieser Effekt rührt möglicherweise von einer Änderung der effektiven Kondensatorabmessungen, infolge der Ausbreitung von Raumladungszonen her.

#### 4.1.1 Zimmertemperatur

##### Siliziumdioxid

Ich habe Schichten mit Dicken von  $21...86nm$  abgeschieden (Tabelle 3.3). Die Kapazität bei Zimmertemperatur als Funktion der Kondensatorfläche ist in Abbildung 4.1 aufgetragen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Ungenauigkeit bei der Bestimmung der lateralen Abmessungen (siehe Tabelle 3.3) bzw. aus dem Fehler der Kapazitätsmessung, der je nach Meßbereich zwischen  $0,4\%$  und  $7\%$  liegt. Im weiteren Verlauf sind die Fehlerbalken aus Gründen der Übersichtlichkeit oft nicht mehr mit angegeben, werden bei der Fehlerangabe der errechneten Größen aber immer mit berücksichtigt.

Man erkennt eine lineare Abhängigkeit der Form

$$C = C_0 + m * A. \quad (4.1)$$

$C_0$  ist dabei eine parasitäre Kapazität in Form einer additiven Konstante, deren Herkunft sich bei den temperaturabhängigen Messungen aufklärt. Abgesehen von der *STO\_N020* ( $C_0 = (20,4 \pm 0,7)pF$ ) ist sie bei allen Proben gleich groß ( $C_0 = (8,5 \pm 0,2)pF$ ). Eine Kapazität von  $8,5pF$  mißt man auch, wenn man die Deckelektrode durchtrennt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß der Offset von den goldenen Ankontaktierungsflächen herrührt. Der Anstieg der Graphen in Abbildung 4.1 ist nach Formel 2.9 umgekehrt proportional zur Schichtdicke. Trägt man also das Produkt aus Schichtdicke und korrigierter Kapazität über der Kondensatorfläche auf (Abbildung 4.2) entspricht der Anstieg der Graphen dem Produkt  $\epsilon\epsilon_0$  und sollte nur noch von der Temperatur abhängen.

Für Zimmertemperatur mittelt man die aus Abbildung 4.2 bestimmten Anstiege zu  $\epsilon\epsilon_0 = (36,7 \pm 0,9)\frac{pF}{m}$ , woraus mit  $\epsilon_0 = 8,854\frac{pF}{m}$  für  $SiO_2$  bei Zimmertemperatur

$$\epsilon = 4,1 \pm 0,4 \quad (4.2)$$



## 4 Ergebnisse und Diskussion

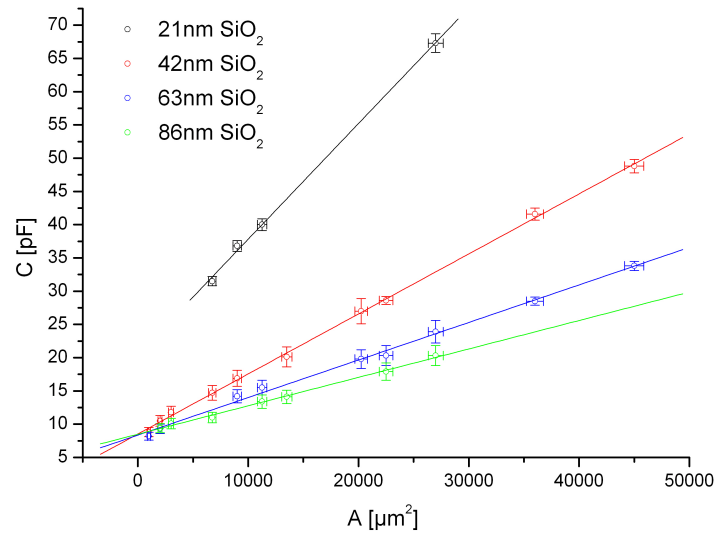


Abbildung 4.1: Kapazität bei Zimmertemperatur als Funktion der Kondensatorfläche für amorphe  $SiO_2$ -Schichten verschiedener Dicke

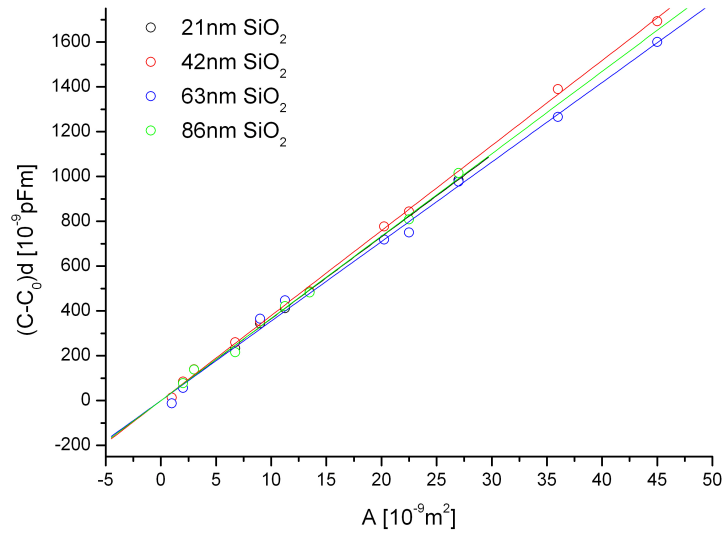


Abbildung 4.2: korrigierte Kapazität bei Zimmertemperatur mal Schichtdicke als Funktion der Kondensatorfläche für amorphes  $SiO_2$  verschiedener Dicke

## 4 Ergebnisse und Diskussion

folgt. Das stimmt ziemlich gut mit dem in der Literatur verzeichneten Wert von 3,9 (zum Beispiel in [25]) überein.

### Ceroxid

An den  $CeO_2$ -Schichten führt die analoge Rechnung auf eine Dielektrizitätskonstante bei Zimmertemperatur von

$$\epsilon = 26,9 \pm 0,5. \quad (4.3)$$

In der Literatur finden sich die Werte 25,6 [6], 26 [24] [14], 28,5 [23] und 35,3 [15]. In dieser Spanne liegt auch der von mir ermittelte Wert. Der parasitäre Offset ist mit  $C_0 = (6,4 \pm 1,6)pF$  ( $STO\_N015$ ) bzw.  $C_0 = (7,6 \pm 2,2)pF$  ( $STO\_N013$ ) denen der  $SiO_2$ -Proben vergleichbar. (vergleiche Abbildungen 4.3 und 4.4)

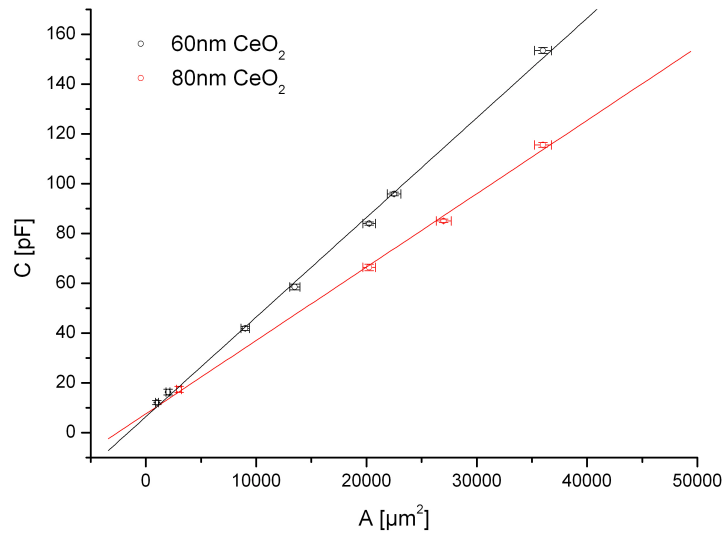


Abbildung 4.3: Kapazität bei Zimmertemperatur als Funktion der Kondensatorfläche für amorphe  $CeO_2$ -Schichten verschiedener Dicke

### 4.1.2 Tiefe Temperaturen

Mißt man die Kapazität bei festen Kondensatorabmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur, erhält man, wie Abbildung 4.5 zeigt, für beide Materialien einen Verlauf, der nahezu ideal dem  $\epsilon(T)$ -Verhalten vom STO folgt, wie man es beispielsweise in [19] und [17] findet.

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

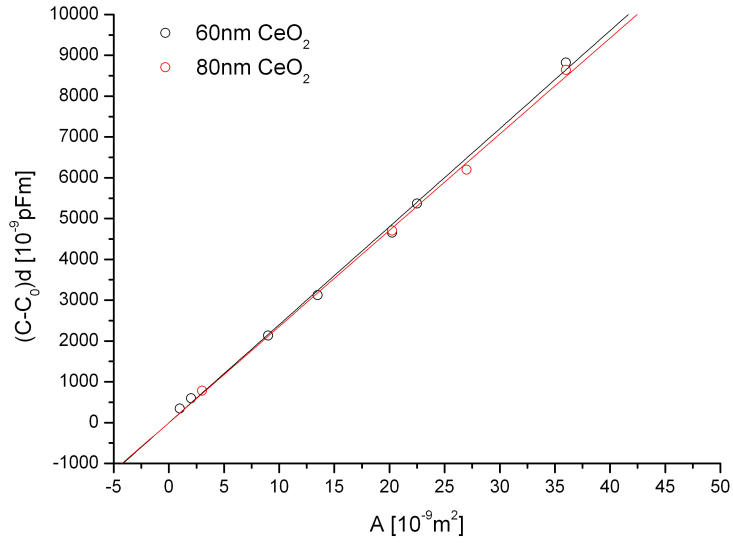


Abbildung 4.4: korrigierte Kapazität bei Zimmertemperatur mal Schichtdicke als Funktion der Kondensatorfläche für amorphes  $CeO_2$  verschiedener Dicke

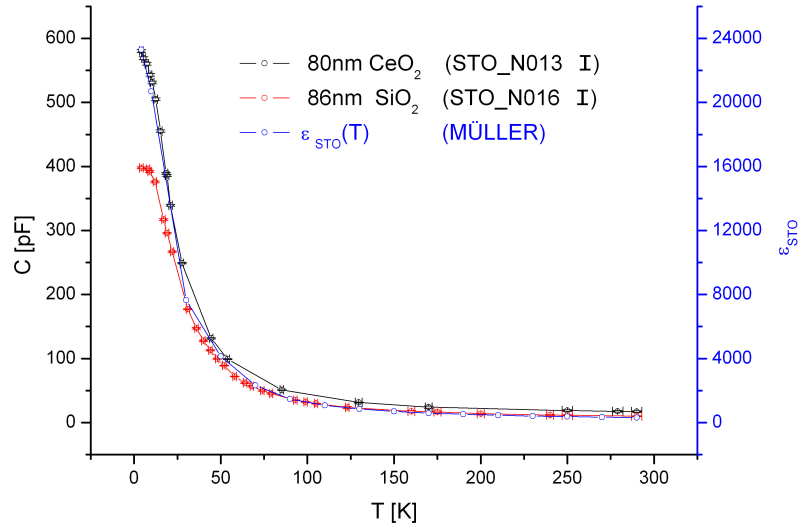


Abbildung 4.5: Kapazität als Funktion der Temperatur für zwei Kondensatoren gleicher Fläche ( $A = 3000\mu m^2$ ) und vergleichbarer Dicke; als Vergleich dazu  $\epsilon_{STO}(T)$  nach [19]

Es ist also offensichtlich so, daß der STO-gefüllte Halbraum unter den Zuleitungen auf dem Substrat eine große Kapazität darstellt, die der eigentlich zu vermessenden Kapazität parallel geschaltet ist.

### STO\_N015 (60nm $CeO_2$ )

An dieser Probe soll die Messung bei tiefen Temperaturen ausführlicher diskutiert werden. In Abbildung 4.6 ist die Kapazität für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit von der Kondensatorfläche aufgetragen. (Für bessere Übersicht siehe Abbildung 4.8. Darin sind die gleichen Daten über der Temperatur aufgetragen.)

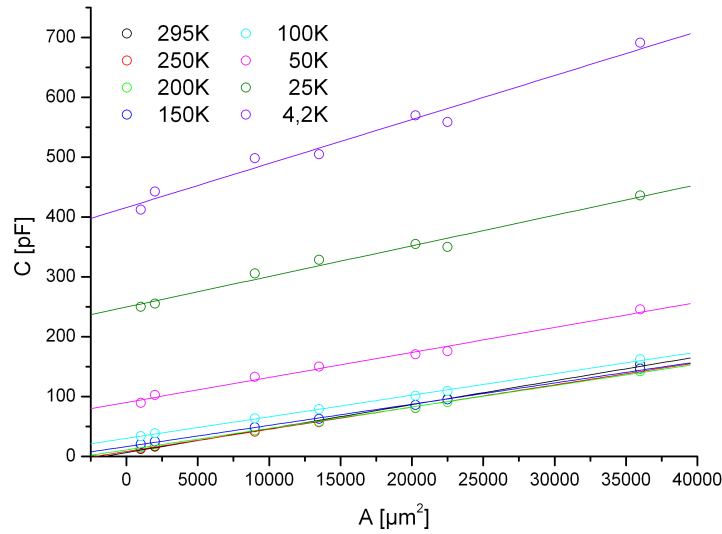


Abbildung 4.6: Kapazität als Funktion der Kondensatorfläche für verschiedene Temperaturen an der Probe *STO\_N015* (60nm  $CeO_2$ )

Die lineare Näherung (Gleichung 4.1) funktioniert wie man sieht auch bei tiefen Temperaturen sehr gut. Aus den Anstiegen der Graphen sollte, entsprechend der Überlegungen im letzten Abschnitt, das Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstante von Ceroxid folgen. In Abbildung 4.7 ist das mit Formel 2.9 aus den Anstiegen berechnete  $\epsilon$  als Funktion der Temperatur dargestellt. Zusätzlich habe ich die von *CHANDRA SHEKAR* und *HARI BABU* [6] bei gleicher Frequenz gemessene Dielektrizitätskonstante einer ähnlich dicken Schicht  $CeO_2$  aufgetragen und unterhalb von  $77K$  testweise linear extrapoliert. Meßwerte für den Temperaturbereich unterhalb von  $77K$  sind in der Literatur nicht zu finden. Oberhalb von  $100K$  sind sich beide Graphen ähnlich. Der starke Anstieg ab  $250K$  ist vernachlässigbar, da dieser sich bei [6] ab dem zweiten Einkühlen zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Unterhalb von  $100K$  wird das gemessene Verhalten ganz offensichtlich vom STO-Verhalten, wie man es zum Beispiel in [19] findet, dominiert. Eine

## 4 Ergebnisse und Diskussion

gewichtete Summe der beiden Dielektrizitätskonstanten im Verhältnis 1:800 entspricht ganz gut den gemessenen Werten.

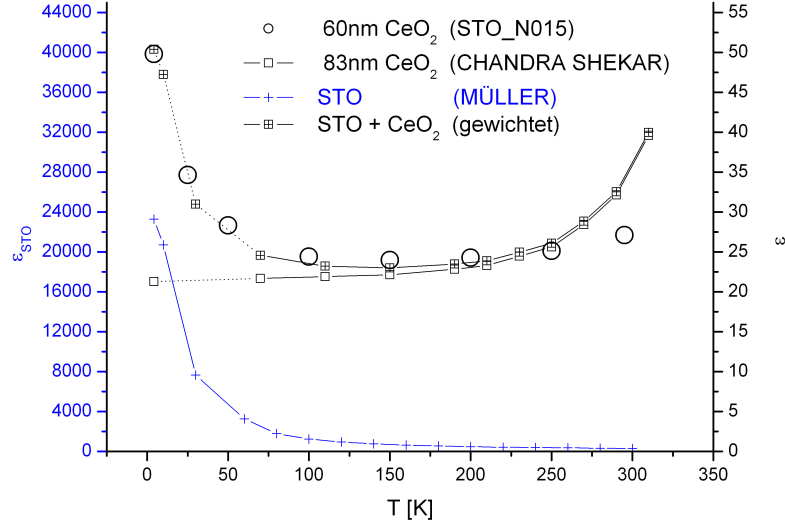


Abbildung 4.7: Vergleich gemessener Kapazitäten mit der gewichteten Summe der Dielektrizitätskonstanten von  $CeO_2$  (aus [6]) und STO (aus [19]) für verschiedene Temperaturen.

Daß das Verhalten des Ceroxidkondensators an das STO koppelt, wird auch bei den Leckstrommessungen beobachtet. Die starke Polarisierung des STO (insbesondere bei tiefen Temperaturen) sorgt vermutlich für eine polarisationsfeldinduzierte Veränderung des  $CeO_2$ -Kanals zwischen den Goldelektroden. Ein ähnliches Verhalten gibt es beim Feldeffekttransistor, bei dem die Leitfähigkeit eines Kanals ebenfalls feldinduziert verändert wird. Der Einfluß sollte bei kleinen Kondensatorflächen größer sein, da diese in Relation zur Fläche von mehr Substrat umgeben sind. Man sieht das in Abbildung 4.8: Während bei großen Flächen die Kapazität bei sinkender Temperatur zunächst ein wenig sinkt ( $CeO_2$ -Verhalten), ist das bei kleinen Flächen nicht mehr zu beobachten.

Der aus Abbildung 4.6 ermittelte parasitäre Offset ist in Abbildung 4.9 reziprok über der Temperatur dargestellt. An den Graphen ist für  $T \geq 100K$  das *CURIE-WEIß*-Gesetz

$$\frac{\epsilon_0}{C} \propto \frac{1}{\epsilon} \propto (T - T_0) \quad (4.4)$$

angefittet. Man erhält als *CURIE*-Temperatur für STO, in guter Übereinstimmung mit [19] den Wert  $T_0 = (43 \pm 15)K$ .

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

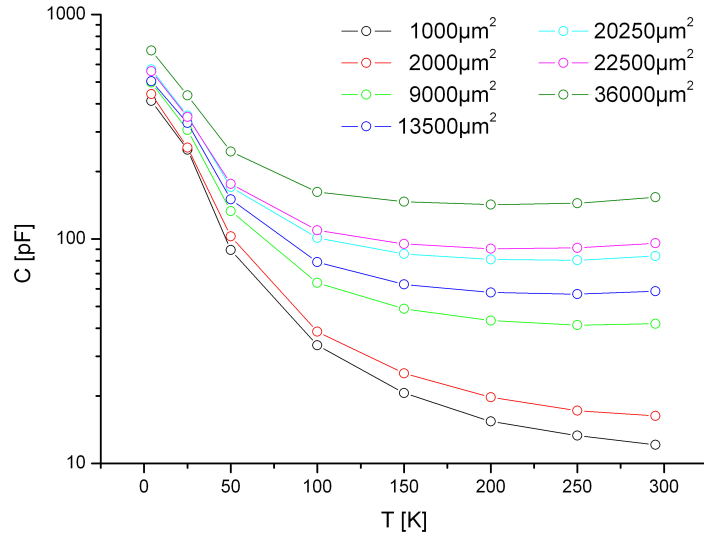


Abbildung 4.8: Kapazität als Funktion der Temperatur für verschiedene Kondensatorflächen an der Probe *STO\_N015* (60nm  $CeO_2$ )

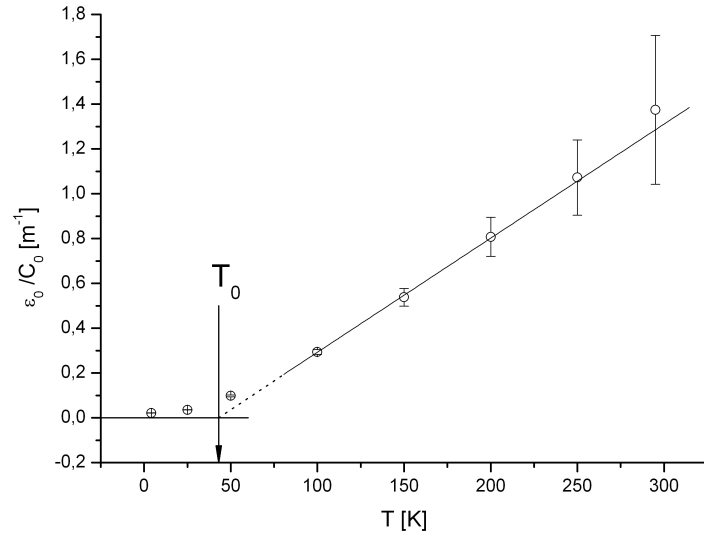


Abbildung 4.9: Temperaturverhalten der parasitären Kapazität  $C_0$

## 4.2 Leckstrommessungen

Das Meßregime für die Aufnahme der  $I(U)$ -Kennlinien war immer  $U = 0V \rightarrow -U_{max} \rightarrow 0V \rightarrow +U_{max} \rightarrow 0V$ . Dabei wurde das Spannungsintervall mit einer Schrittweite zwischen  $5mV$  und  $100mV$  abgesprochen, sodaß jede Kennlinie aus 800...1000 Punkten besteht. Die Integrationszeit der Strommessung betrug immer  $20ms$ . Aus den  $I(U)$ -Kennlinien habe ich  $j(E)$ -Graphen erzeugt

$$j = \frac{I}{A} \quad (4.5)$$

$$E = \frac{U}{d}, \quad (4.6)$$

die ich nun diskutiere.

### 4.2.1 Ceroxid bei Zimmertemperatur

Einen typischen Graphen aus den Messungen an  $CeO_2$  zeigt Abbildung 4.10.

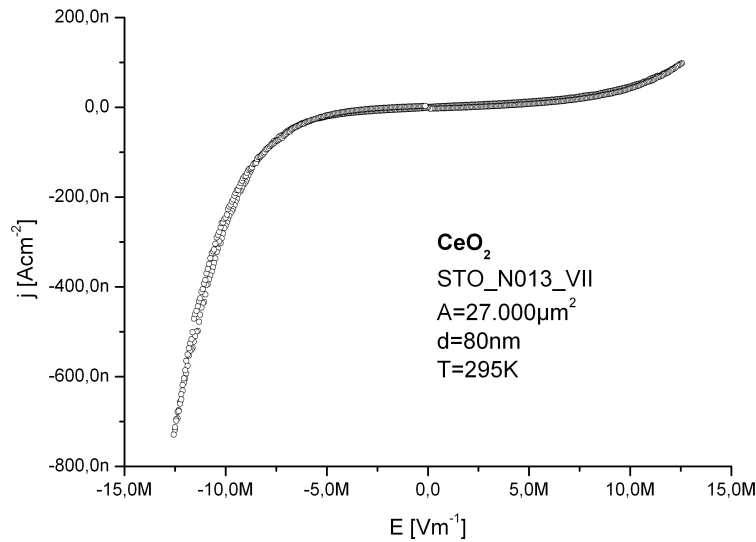


Abbildung 4.10: Stromdichte als Funktion der elektrischen Feldstärke bei Zimmertemperatur

Man erkennt deutlich die Ähnlichkeit zu einer Diodenkennlinie, die von der exponentiellen Abhängigkeit der Stromdichte vom elektrischen Feld herrührt. Die Asymmetrie des Graphen ist bei verschiedenen Proben unterschiedlich stark ausgeprägt und kann durch Umpolung der Zuleitungen gespiegelt werden. Ursache dafür ist vermutlich der

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Unterschied zwischen den beiden Grenzflächen, infolge der unterschiedlichen Prozessierung. Während die Gold-Isolator Grenzfläche beim Aufputtern des Isolators erzeugt wird, entsteht die Isolator-Gold Grenzfläche beim Lasern der Gold-Ankeimschicht. Das zusätzliche Heizen vor der Laserablation oder die unterschiedlichen Teilchenenergien bei den verschiedenen Beschichtungsprozessen können für die Unterschiedlichkeit der Grenzflächen verantwortlich sein.

### Dominierender Leitungsmechanismus

Um die Frage nach dem limitierenden Mechanismus zu beantworten, habe ich versucht, die Meßwerte mit bekannten Modellen anzufitten. In Tabelle 4.1 sind für einige wichtige Leitungsmechanismen die Abhängigkeit der Stromdichte von Temperatur und elektrischer Feldstärke, wie man sie in [22], [26] und [18] findet, aufgeführt.

Leitungsprozess	
SCHOTTKY	
Thermionische Emission	$j \propto T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_0}{k_B T} + \frac{\beta_S E^{1/2}}{k_B T}\right)$
Feldemission	$j \propto E^2 \exp\left(-\frac{2\alpha\Phi_0^{3/2}}{3eE}\right)$
POOLE-FRENKEL	$j \propto T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_0}{k_B T} + \frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{k_B T}\right)$
<i>Variable Range Hopping</i> (VRH)	$j(E) \propto \exp\left[-(E^*/E)^{1/4}\right]$ $\sigma(T) \propto \exp\left[-(T^*/T)^{1/4}\right]$
<i>Space Charge Limited Conduction</i> (SCLC)	$j \propto \frac{U^2}{d^3}$ bzw. $j = c_1 U + c_2 U^2 + c_3 U^3 + c_4 U^4$

Tabelle 4.1: Leitungsmechanismen und ihre Abhängigkeit von Temperatur und elektrischer Feldstärke.  
 $j$  ist die Stromdichte,  $\sigma$  die Leitfähigkeit,  $T$  die Temperatur,  $E$  die Feldstärke,  $d$  die Schichtdicke,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $e$  die Elementarladung und  $\Phi_0$  die Barrierrhöhe an der Grenzfläche beziehungsweise am Trap.

Für  $\beta_{PF}$  und  $\beta_S$  gilt:

$$\beta_{PF} = 2\beta_S = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon_0\epsilon_\infty}}. \quad (4.7)$$

Exemplarisch für Ceroxid bei Zimmertemperatur habe ich die linke Hälfte des Graphen aus Abbildung 4.10 untersucht. Die doppelt-logarithmische Darstellung (Abbildung 4.11) zeigt eine Änderung des Anstiegs mit steigender Feldstärke. Bei sehr hohen Feldstärken mündet der Graph in eine nahezu lineare Funktion. Der Anstieg deutet auf eine  $E^4$ -Abhängigkeit der Stromdichte und damit auf SCLC hin.

Bei kleineren Feldstärken ergibt das Modell der Thermionischen Emission eine sehr gute Anpassung der Meßkurve. In Abbildung 4.12 ist zu diesem Zweck die Stromdichte logarithmisch über der Wurzel aus der Feldstärke aufgetragen. Der Anstieg  $m$  des Graphen ändert sich bei etwa  $E = 5 \cdot 10^6 \frac{V}{m}$ . Unterhalb und oberhalb davon ist er nahezu konstant.



#### 4 Ergebnisse und Diskussion

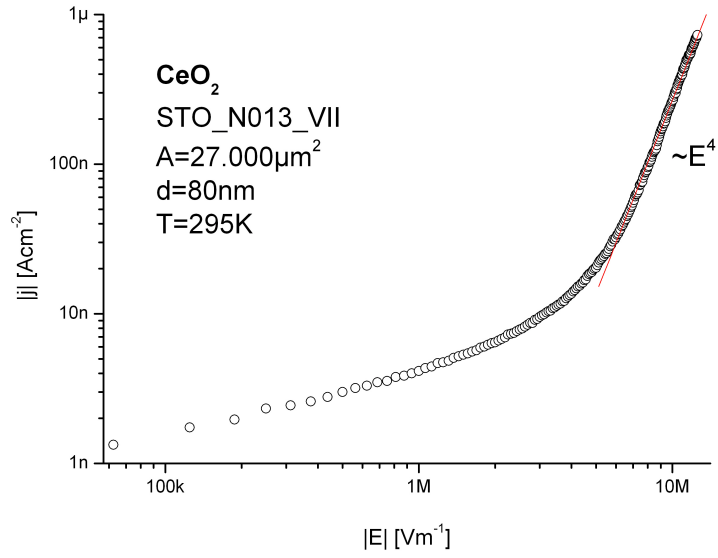


Abbildung 4.11: Doppelt-logarithmische Darstellung der Stromdichte als Funktion der elektrischen Feldstärke bei Zimmertemperatur

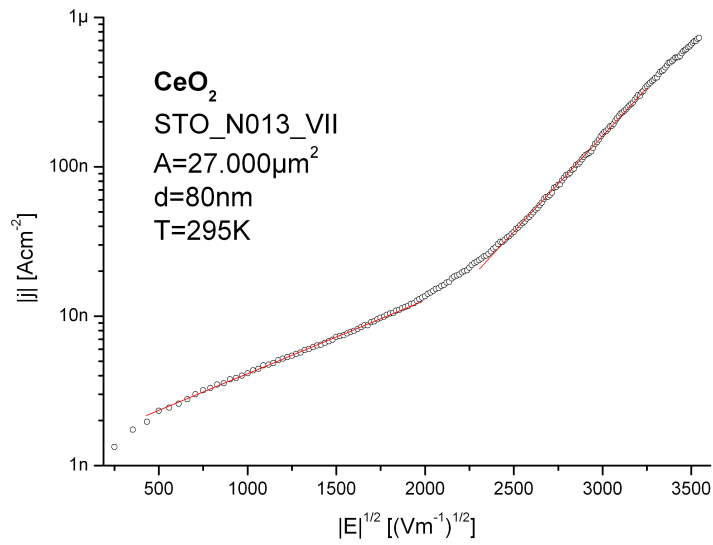


Abbildung 4.12: Darstellung des linearen Zusammenhangs zwischen logarithmisch aufgetragener Stromdichte und  $E^{1/2}$  bei, durch Thermionische Emission begrenzter Leitung

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Beim Fitten hat sich gezeigt, daß sich der Anstieg etwa verdoppelt. Da aus der Formel für Thermionische Emission aus Tabelle 4.1

$$\log|j| \propto \frac{\beta}{k_B T} E^{1/2}, \quad (4.8)$$

mit  $\beta = \beta_S$  beim *SCHOTTKY*-Effekt und  $\beta = 2\beta_S$  beim *POOLE-FRENKEL*-Effekt folgt, schließe ich aus der Verdopplung des Anstieges einen Übergang von grenzflächenlimitierter Leitung nach *SCHOTTKY* zu bulklimitierter Leitung nach *POOLE-FRENKEL*. Mit den ermittelten Anstiegen von  $m_1 = 5 \cdot 10^{-4} m^{1/2} V^{-1/2}$ , für den Bereich unterhalb von  $E = 5 \cdot 10^6 \frac{V}{m}$  und  $m_2 = 12 \cdot 10^{-4} m^{1/2} V^{-1/2}$  oberhalb davon, habe ich für Ceroxid eine Brechzahl von

$$n = \sqrt{\epsilon_\infty} = 2,8 \pm 0,4 \quad (4.9)$$

berechnet. Die gute Übereinstimmung mit dem in der Literatur verzeichneten Wert von 2,5 [12] ist ein Beleg für die Richtigkeit meiner Schlußfolgerung.

### 4.2.2 Ceroxid bei tiefen Temperaturen

Bei tiefen Temperaturen ändert sich das Aussehen der Graphen in zweierlei Hinsicht.

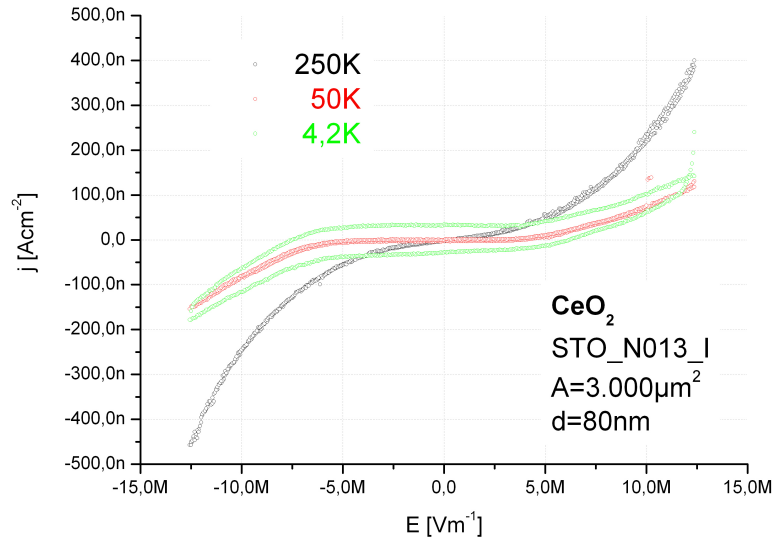


Abbildung 4.13: Stromdichte als Funktion der elektrischen Feldstärke für verschiedene Temperaturen

Wie Abbildung 4.13 zeigt, wird die Kurve zum einen insgesamt flacher und insbesondere die *Zero-Bias-Conductivity* (ZBC)  $\sigma_0$  wird sehr klein. Ich vermute, daß die Thermionische Emission mit sinkender Temperatur von anderen Leitungsmechanismen abgelöst

## 4 Ergebnisse und Diskussion

wird, da die thermische Energie der Leitungsträger dann nicht mehr ausreicht, um ins Leitungsband zu gelangen. In Frage kommen beispielsweise Feldemission und VRH, wie in [26] beschrieben. Gleichzeitig werden die Kennlinien bei Temperaturen unterhalb von etwa  $50K$  hysteretisch. Das deutet auf Verluste durch Umladung oder Polarisierung hin. Ich habe für verschiedene Temperaturen die ZBC bestimmt, indem ich die  $j(E)$ -Kennlinien für  $-2,5 \cdot 10^6 \frac{V}{m} \leq E \leq 2,5 \cdot 10^6 \frac{V}{m}$  linear angefitet habe. Außerdem habe ich bei  $E = 0$  die Höhe der Hysterese vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 dargestellt.

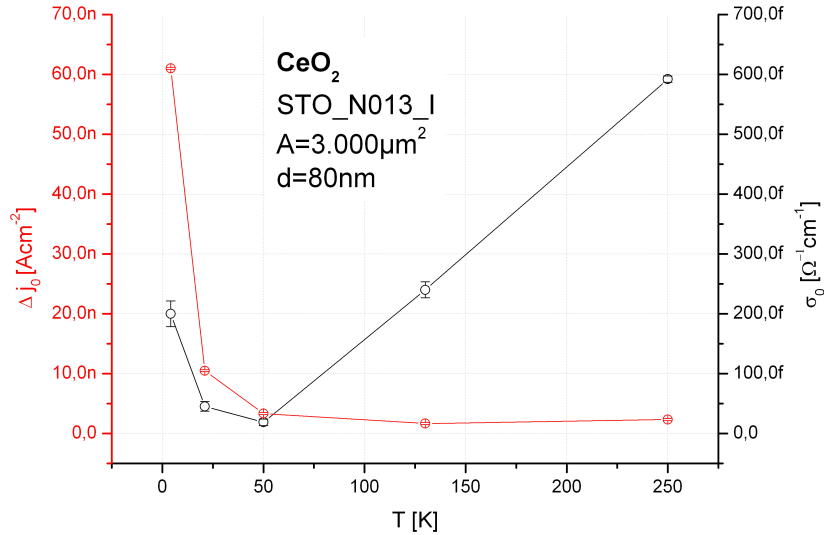


Abbildung 4.14: Zero-Bias-Conductivity  $\sigma_0$  und Hysteresenhöhe  $\Delta j_0$  bei  $E = 0$  für verschiedene Temperaturen

Es ist eine deutliche Korrelation zwischen beiden Verläufen erkennbar. Oberhalb von  $50K$  ist die Hysterese kaum ausgeprägt und die ZBC sinkt erwartungsgemäß mit fallender Temperatur. Ab  $50K$  steigt die ZBC wieder und die Hysterese prägt sich aus. Ein Vergleich der beiden Graphen mit dem Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstante von STO (siehe Abbildung 4.7), führt zur Bestätigung der bereits geäußerten Vermutung, daß die starke Polarisierung des STO bei tiefen Temperaturen eine Leitfähigkeitsänderung im  $CeO_2$  induziert. Die Verluste durch Polarisierung des STO könnten die Ursache für die Ausbildung der Hysterese sein.

### Schalteffekte

An einem Kontakt habe ich bei  $T = 4,2K$  eine sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit bei  $|E| = (1,5...2) \cdot 10^6 \frac{V}{m}$  messen können. Abbildung 4.15 zeigt einen Ausschnitt aus drei direkt nacheinander aufgenommenen Kennlinien. Dieser Effekt wird auch in [9] beschrie-

## 4 Ergebnisse und Diskussion

ben. Als Ursache wird dort ein gewisser Anteil Cer der Oxidationsstufe  $Ce^{3+}$ , der wie eine Akzeptor-Dotierung im  $CeO_2$  wirkt, angegeben. Die  $Ce^{3+}$ -Zustände durchqueren den Isolator und sammeln sich an einer der Grenzflächen. Bei einer kritischen Dichte öffnet sich so ein neuer Leitungspfad, der sich in sprunghafter Erhöhung der Leitfähigkeit äußert. Warum ich diesen Effekt bisher nur bei einem Kontakt beobachtet habe ist ebenso unklar, wie die Herkunft dieser Dotierung. Vorstellbar ist sowohl eine unvollständige Oxidation bei der Herstellung, als auch eine nachträgliche, vielleicht sogar feldinduzierte Reduktion des Cers.

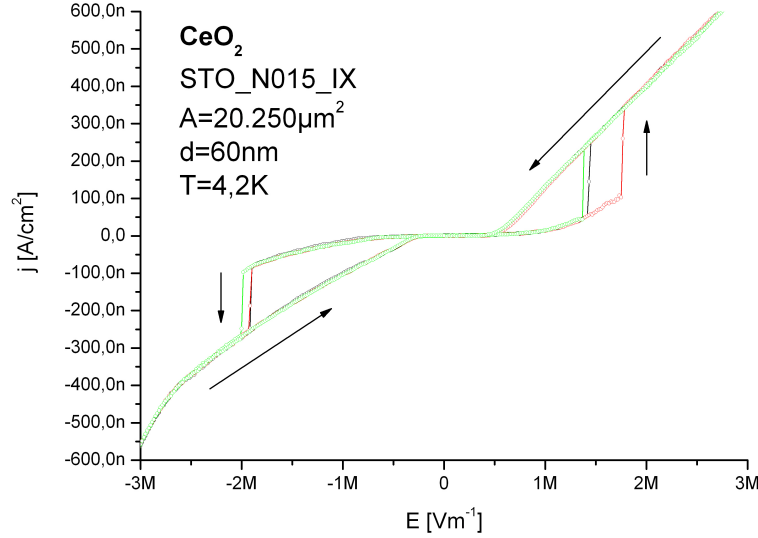


Abbildung 4.15: Leitfähigkeitssprünge von Ceroxid bei 4,2K

### 4.2.3 Siliziumdioxid

Die Stromdichten, die in den Messungen an  $CeO_2$  erzielt wurden, treten bei den Messungen an  $SiO_2$  vergleichbarer Dicke erst bei zehnfach größeren elektrischen Feldern auf. Diese geringe Leitfähigkeit ist vermutlich der Grund dafür, daß Untersuchungen der Leitungsmechanismen, wie sie am Ceroxid möglich waren, hier keinen Erfolg bringen. Abbildung 4.16 zeigt eine Kennlinie der Stromdichte bei Zimmertemperatur bis zu sehr hohen Feldstärken. Die gemessenen Ströme waren jedoch nicht von der Kondensatorfläche abhängig und die  $I(U)$ -Graphen von verschiedenen Kontakten der gleichen Probe waren nahezu deckungsgleich. Es ist also mehr als fraglich, ob der Graph in Abbildung 4.16 tatsächlich das Verhalten des Siliziumdioxids zeigt. Die gezeigte Hysterese war nur bei Zimmertemperatur zu beobachten. Bei tieferen Temperaturen war die Leitfähigkeit bei Feldstärken bis etwa  $E = 12 \cdot 10^6 \frac{V}{m}$  kleiner als  $1 \cdot 10^{-14} \Omega^{-1} cm^{-1}$ . Daß der Graph

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

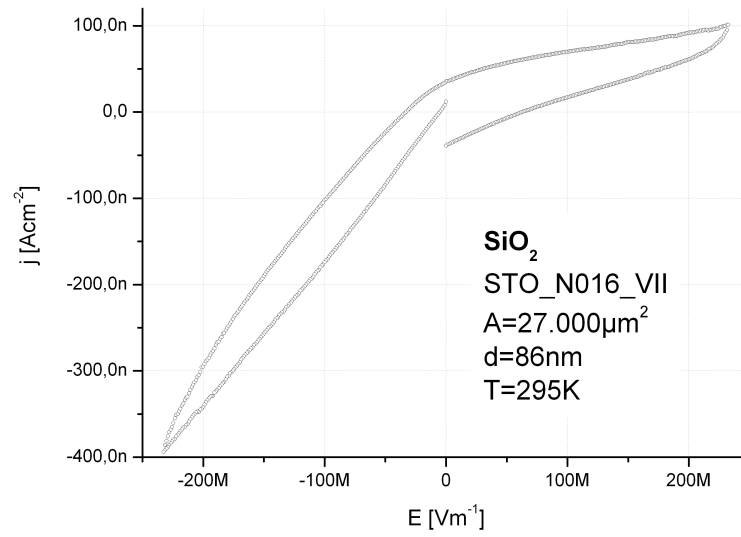


Abbildung 4.16: Stromdichte als Funktion der Feldstärke bei Zimmertemperatur

einen Effekt in der Elektronik zeigt ist unwahrscheinlich, da bei einer Messung ohne Probe kein Strom über  $100\text{ fA}$  auftrat. Würde man Leitung durch das STO-Substrat messen, sollte sich der Effekt der Hysterese bei tiefen Temperaturen verstärken. Möglich ist, daß man „Dreck“ auf der Oberfläche mißt, dann sollten die  $I(U)$ -Kennlinien verschiedener Kontakte aber nicht nahezu deckungsgleich sein. Die Messungen müssen an wesentlich dünneren  $\text{SiO}_2$ -Schichten und auf anderen Substratmaterialien wiederholt werden, um aussagefähige Kennlinien zu erhalten.

## 5 Fazit und Ausblick

Das Ziel der Diplomarbeit, dünne, amorphe Schichten aus Ceroxid und Siliziumdioxid mit sehr guten Isolationseigenschaften und geringer Rauigkeit abzuscheiden, ist erreicht. Die minimale Dicke für durchschlagfeste  $CeO_2$ -Schichten liegt anscheinend zwischen 40...60nm. Beim  $SiO_2$  ist die untere Grenze mit der von mir hergestellten 20nm-Schicht noch nicht erreicht.

Der Einfluß des Substrates, insbesondere bei tiefen Temperaturen, hat eine Auswertung der Ergebnisse zwar sehr erschwert, dennoch konnten die Dielektrizitätskonstanten beider Isolatoren zumindest bei Zimmertemperatur bestimmt werden. Die Messung bei tiefen Temperaturen zeigt, daß Substrate mit guter Gitteranpassung auch Nachteile haben können. Für  $CeO_2$  konnte das Temperaturverhalten der Polarisierbarkeit von dem des STO separiert werden. Für  $SiO_2$  gelang das für tiefe Temperaturen nicht.

Im Ceroxid konnte bei Zimmertemperatur die Leitung durch Thermionische Emission nachgewiesen werden. Die Leitfähigkeit war bei kleinen Feldstärken grenzflächenlimitiert und wechselte bei höheren Feldstärken zu bulklimitierter Leitung. Bei sehr hohem Feld begrenzen sich ausprägende Raumladungszonen die Leitung. Bei tiefen Temperaturen sind sowohl reproduzierbares, resistives Schalten, als auch feldinduzierte Leitfähigkeitsänderungen beobachtet worden.

Im Siliziumdioxid war es problematisch, überhaupt Leckströme nachzuweisen. Eine weitere Verringerung der Schichtdicke und damit die Erzeugung von Tunnelkontakten scheint mit unserer Beschichtungstechnik möglich und sollte getestet werden.

Der Mechanismus der Beeinflussung des Isolators durch das STO-Substrat konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Hierfür und für die Untersuchung des  $SiO_2$  sind Vergleichsmessungen mit anderen Substratmaterialien nötig. Außerdem ist eine Änderung des Maskendesigns erforderlich, um parasitäre Kapazitäten möglichst zu minimieren.

# Literaturverzeichnis

- [1] R. Bechstein, *Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Schichten mittels Magnetron-Sputtern*, Zusatzversuch zum F-Praktikum, Physikalisch-Astronomische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität, Jena (2004).
- [2] Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II: Elektrizität und Magnetismus*, bearbeitet von Heinrich Gobrecht, 7. Auflage, Walter de Gruyter (1987).
- [3] Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Band IV, Teil 1: Aufbau der Materie*, herausgegeben von Heinrich Gobrecht, 2. Auflage, Walter de Gruyter (1981).
- [4] Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Band VI: Festkörper*, herausgegeben von Wilhelm Raith, Walter de Gruyter (1992).
- [5] M. Büenefeld, *Untersuchung unterschiedlicher Varianten von Josephsonkontakten auf der Basis von TBCCO*, Diplomarbeit, Physikalisch-Astronomische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität, Jena (2006).
- [6] M. Chandra Shekar, V. Hari Babu, *Dielectric properties of vacuum deposited cerium oxide films*, Journal of Materials Science Letters **3**, 600 (1984).
- [7] Demtröder, *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, 2. überarbeitete Auflage, Springer (1999).
- [8] Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, 2. überarbeitete Auflage, Springer (2000).
- [9] R. Fors, S. I. Khartsev, A. M. Grishin, *Giant resistance switching in metal-insulator-manganite junctions: Evidence for Mott transition*, Physical Review B **71**, 045305 (2005).
- [10] H. Frey (Hrsg.), *Vakuumbeschichtungen*, VDI (1995).
- [11] V. Große, *Herstellung und Charakterisierung von epitaktischen Supraleiter-Isolator-Schichtsystemen*, Diplomarbeit, Physikalisch-Astronomische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität, Jena (2005).

- [12] S. Guo, H. Arwin, S. N. Jacobsen, K. Järrendahl, U. Helmersson, *A spectroscopic ellipsometry study of cerium dioxide thin films grown on sapphire by rf magnetron sputtering*, Journal of Applied Physics **77**(10), 5369 (1995).
- [13] R.A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Teil I: Beschichtungen von Oberflächen*, Springer (1987).
- [14] T. Inoue, Y. Yamamoto, S. Koyama, S. Suzuki, Y. Ueda, *Epitaxial growth of CeO<sub>2</sub> layers on silicon*, Applied Physic Letters **56**(14), 1332 (1990).
- [15] F. Marabelli, P. Wachter, *Covalent insulator CeO<sub>2</sub>: Optical reflectivity measurements*, Physical Review B **36**(2), 1238 (1987).
- [16] MicroChemicals Datenblätter, *Prozessierung von Umkehrlacken; Belichten und Entwickeln*, www.microchemicals.com (2003).
- [17] T. Mitsui, W. B. Westphal, *Dielectric and X-Ray Studies of Ca<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> and Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>*, Physical Review **124**(5), 1354 (1961).
- [18] F. D. Morrison, P. Zubko, D. J. Jung, J. F. Scott, P. Baxter, M. M. Saad, R. M. Bowman, J. M. Gregg, *High-field conduction in barium titanate*, Applied Physic Letters **86**, 152903 (2005).
- [19] K. A. Müller, H. Burkard, *SrTiO<sub>3</sub>: An intrinsic quantum paraelectric below 4K*, Physical Review B **19**(7), 3593 (1979).
- [20] J.M. Phillips, *Substrate selection for high-temperature superconducting thin films*, Journal of Applied Physics **79**(4), 1829 (1996).
- [21] E. Ritter, *Zur Kenntnis der SiO- und Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase in dünnen Schichten*, Optica Acta **9**, 197 (1962).
- [22] J. G. Simmons, *Conduction in thin dielectric films*, Journal of Physics D: Applied Physics **4**, 613 (1971).
- [23] M. Stuart, *Electrical properties of evaporated cerium oxide films*, Journal of Physics D: Applied Physics **2**(2), 159 (1969).
- [24] Wen-Chou Tsai, Tseung-Yuen Tseng, *Structural and electrical properties of cerium dioxide films grown by RF magnetron sputtering*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **8**, 313 (1997).
- [25] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, *High-κ gate dielectrics: Current status and materials properties*, Journal of Applied Physics **89**(10), 5243 (2001).
- [26] Yizi Xu, D. Ephron, M. R. Beasley, *Directed inelastic hopping of electrons through metal-insulator-metal tunnel junctions*, Physical Review B **52**(4), 2843 (1995).



# Danksagung

Es ist ein großes Glück, wenn man seinen Lebensunterhalt bestreiten kann, indem man seine Passion zum Beruf macht. Ich bin diesem Glück nun wieder einen Schritt näher gekommen und habe das nicht mir allein zu verdanken:

Da gebührt als erstes natürlich meinem betreuenden Hochschullehrer Frank Schmidl Dank, nicht nur für die interessante Aufgabe und die fachliche Beratung, sondern auch für sein persönliches Engagement.

Ich danke Prof. Wolfgang Richter für sein Gutachten und so manchen guten Hinweis, sowie Prof. Paul Seidel für die Gelegenheit, in seiner Arbeitsgruppe diplomieren zu dürfen und seine sachliche Beratung.

Für viele interessante Diskussionen und Anregungen, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, tatkräftige Unterstützung beim Meßstabbau und für die gelaserten Goldschichten bedanke ich mich bei Veit Große.

Ein Meßprogramm - auf meine Bedürfnisse zugeschnitten, das mir die Messungen sehr erleichtert hat, verdanke ich Matthias Büenefeld.

Mit viel Einsatz und Geschick haben die technischen Mitarbeiter des Verflüssigers Torsten Hilprecht und Lutz Föllmer zahlreiche Probleme aus dem Weg geräumt, besonders wenn es mal wieder schnell gehen mußte. Mein besonderer Dank gilt ihnen, ebenso wie Carmen Voigt für ihre Geduld bei den vielen DEKTAK-Messungen und Silke Frunzke für die AFM-Aufnahmen.

Bei allerlei Problemen und zu jeder Tages(und Nacht)zeit haben mich Michael Mans, Matthias Büenefeld und die anderen Doktoranden und Diplomanden der Arbeitsgruppe: Tobias Förster, Christoph Becker, Ulrike Springborn, Christian Patzig, Torsten Köttig und Ronny Nawrodt unterstützt. Ihnen und allen nicht genannten Mitgliedern der Teerunde danke ich herzlich für beste Zusammenarbeit und viele schöne Erinnerungen.

Maßgeblichen Anteil an dieser Arbeit haben meine lieben Eltern, die mir durch ihr Vertrauen und ihre Unterstützung während des ganzen Studiums ebenso sehr geholfen haben, wie es meine zukünftige Frau, Stefanie Troch mit ihrer Liebe und Geduld getan hat. Danke.

# Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Jena, den

Unterschrift

Seitens des Verfassers bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, den

Unterschrift